Über vollständig hydrierte Fette.

Über Phenyl-1-äthanol-1-amin-2 und verwandte Verbindungen.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
der hohen philosophischen Fakultät
der Georg-August-Universität
zu Göttingen

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

vorgelegt von

E. Thiele
aus Magdeburg.

Göttingen 1914.
Druck der Univ.-Buchdruckerei von E. A. Huth.

Angenommen
durch die mathematisch-naturwissenschaftliche Abteilung.

Tag der mündlichen Prüfung: 10. Juni 1914.

Referent: Herr Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. O. Wallach.

Meinen Eltern.

Die vorliegende Arbeit wurde im allgemeinen chemischen Universitätslaboratorium zu Göttingen auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Prof. Dr. C. Mannich ausgeführt.

Herrn Prof. Mannich bin ich für die bei meiner Arbeit gewährte vielseitige Unterstützung und für das erwiesene Wohlwollen zu stetem und herzlichem Dank verpflichtet.

I.

Über vollständig hydrierte Fette.

Die chemische Zusammensetzung der flüssigen Fette ist bekanntlich eine andere als die der festen. Die flüssigen Fette sind reich an Glyceriden der ungesättigten Fettsäuren; besonders häufig trifft man die Ölsäure, ferner in den trocknenden Ölen die zweifach ungesättigte Linolsäure an. Die festen Fette hingegen sind arm an ungesättigten Glyceriden; sie enthalten in der Hauptsache Fettsäuren ohne Äthylenbindungen.

Es ist leicht ersichtlich, daß durch eine Hydrierung der in den Ölen enthaltenen Glyceride ungesättigter Fettsäuren Produkte entstehen müssen, welche in ihrer chemischen Zusammensetzung und in ihren physikalischen Eigenschaften, insbesondere der Konsistenz, sich den festen Fetten nähern werden.

Da die festen Fette weit höher im Werte stehen als die flüssigen, so ist die Hydrierung der Öle ein Prozeß von hoher technischer Bedeutung. Die Frage der Fetthärtung auf dem Wege der Hydrierung ist daher im letzten Jahrzehnt vielfach bearbeitet worden. Daß dem Gegenstand ein hohes Interesse entgegengebracht wird, ergibt sich schon aus der Tatsache, daß nach einer Angabe von Otto Sachs [1]) bis November 1913

1) Zeitschrift für angewandte Chemie 26, III, 783 (1913).

nicht weniger als 183 Patente genommen worden sind — seitdem sind weitere hinzugekommen —, die sich mit der Fetthärtung beschäftigen.

Die bisher für die Fetthärtung praktisch verwendeten Verfahren bedienen sich meistens des Nickels bezw. des Nickeloxyduls als Wasserstoffüberträger. Bei Verwendung von Nickel läßt es sich aber nicht vermeiden, daß in den gehärteten Fetten kleine Mengen von Nickelseifen enthalten sind, deren vollständige Entfernung bisher nicht gelungen ist. Wenn die in Betracht kommenden Nickelmengen auch zu gering sind, als daß man von ihnen Gesundheitsschädigungen zu befürchten hätte, so ist doch die Verwendung derartiger nickelhaltiger Fette für Speisezwecke zum mindesten nicht erwünscht. Eine Verunreinigung der Fette durch Metallverbindungen ist hingegen nicht zu befürchten, wenn bei der Hydrierung das Edelmetall Palladium verwendet wird. Eine große Anzahl von Patenten läßt daher Palladium als Katalysator verwenden. Ob augenblicklich schon Fette, die mit Hilfe von Palladium gehärtet sind, sich im Handel befinden, konnte nicht in Erfahrung gebracht werden.

Da gehärtete Fette in den Gewerben bereits eine wichtige Rolle spielen, und in Zukunft voraussichtlich an Bedeutung noch erheblich gewinnen werden, schien es von Interesse zu sein, die Eigenschaften vollständig hydrierter Fette kennen zu lernen, insbesondere zu ermitteln, in welcher Weise sich die für die Fettanalyse in Betracht kommenden Konstanten bei der Hydrierung ändern.

Auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. C. Mannich habe ich daher sieben pflanzliche und drei tierische Fette vollständig oder nahezu vollständig hydriert und die dabei erhaltenen gehärteten Fette analysiert.

Über die Eigenschaften hydrierter Fette befinden sich in

der wissenschaftlichen Literatur bereits verschiedene Angaben, insbesondere von Paal[1]).

Paal hat z. B. Rizinusöl in alkoholisch-wässriger Lösung mit kolloidalem Palladium praktisch vollständig reduziert. Er hat ferner wässrige mit Hilfe von Gummi arabicum bereitete Emulsionen mit kolloidalem Palladium reduziert. Um eine vollständige Hydrierung zu erreichen, mußte das hydrierte Fett nochmals emulgiert und einer erneuten Hydrierung unterzogen werden. Die von Paal angewendeten Palladiummengen sind verhältnismäßig sehr groß. Sie schwanken zwischen 0,2 und 10 % des Fettes. Außerdem wandte er $^1/_2$ bis $^1/_3$ Atmosphäre Überdruck an. Es bedarf kaum der Erwähnung, daß dieses Verfahren, welches eine Emulgierung der Öle mit Gummi arabicum erfordert, wenig elegant ist. Ferner ist dagegen einzuwenden, daß bei der Isolierung des hydrierten Fettes aus der Emulsion, infolge der zur Verwendung gelangenden Lösungsmittel, das Endprodukt in seiner Zusammensetzung beeinflußt werden kann.

Rationeller ist daher das Verfahren der deutschen Patentschrift Nr. 236488 der Vereinigten Chemischen Werke, Akt.-Ges., Charlottenburg, welche als Wasserstoffüberträger Palladium oder Palladiumhydroxydul verwenden lassen, welche auf indifferente Stoffe niedergeschlagen sind. Die zu hydrierenden Öle sollen z. B. mit Bariumsulfat, auf dem Palladium niedergeschlagen ist, und mit Wasserstoff geschüttelt werden, wobei Hydrierung erfolgt.

Auch Paal und seine Mitarbeiter[2]) sind neuerdings dazu übergegangen, das Palladium oder Platin auf festen Substanzen zu verteilen, z. B. auf Metallen, Metalloxyden und Karbonaten,

1) Ber. 41, 813 (1908). Ber. 41, 2282 (1908). Ber. 42, 1541 (1909).

2) Ber. 44, 1013 (1911). Ber. 46, 3069 (1913). Ber. 46, 4010 (1913).

und diese Palladium- oder Platinpräparate für die Hydrierung zu verwenden. Sie stellten fest, daß die Art des Trägers des Edelmetalls für den Verlauf der Hydrierung von großer Bedeutung ist. Z. B. vermochte auf Magnesium, Nickel oder Kobalt niedergeschlagenes Palladium Wasserstoff zu aktivieren und auf ungesättigte Verbindungen zu übertragen; es verlor aber diese Eigenschaft, wenn es auf Aluminium, Eisen, Kupfer, Zink, Silber, Zinn oder Blei präzipitiert wurde; ebenso vermochte palladiniertes Magnesiumoxyd gut Wasserstoff zu übertragen, hingegen zeigte palladiniertes Bleikarbonat gar keine Wirkung. Mit Hilfe dieses Verfahrens ist es Paal gelungen, einige Öle nahezu vollständig zu hydrieren. Bei ihrem besten Versuch haben sie mit Hilfe von 0,01 g Palladium, das auf 2 g reinstem Zinkkarbonat niedergeschlagen war, 4 g Baumwollsamenöl bei Anwendung von Überdruck und Wärme binnen 11 Stunden bis zur Jodzahl 0,41, d. h. praktisch vollständig hydriert. Bei diesem Versuch betrug also das Verhältnis zwischen Öl und Palladium 400 zu 1. Wenn man dieses Resultat mit den von mir bei der Hydrierung von Ölen erhaltenen unten beschriebenen Ergebnissen vergleicht, ergibt sich ohne weiteres die Überlegenheit der von mir benutzten Methode. Von vornherein sei betont, daß meine Versuche bereits abgeschlossen waren, als die Arbeit von Paal und Karl[1]) erschien.

Palladium und Tierkohle als Wasserstoffüberträger.

Eine vollständige Hydrierung von Ölen würde sich wohl mit kolloidalem Palladium haben durchführen lassen, da bekannt ist, daß Palladium sich mit Wollfett als Schutzkolloid in ein fettlösliches Organosol verwandeln läßt. Bei diesem

1) Ber. 46, 3069 (1913).

Verfahren wäre aber einerseits durch den als Schutzkolloid verwendeten Stoff ein Fremdkörper in das Fett gelangt, andererseits hätte die Entfernung des Palladiums aus dem gehärteten Fett voraussichtlich Schwierigkeiten geboten. Es schien daher von vornherein richtiger, einen pulverförmigen Katalysator zu verwenden, der in Öl vollständig unlöslich war und durch Filtration leicht quantitativ wieder abgetrennt werden konnte.

Aus mehrfachen Erwägungen wurde als Katalysator eine Kombination von Palladium und Tierkohle gewählt. Diese Wahl erwies sich als eine glückliche.

Es ist bekannt, daß Tierkohle ein außerordentlich hohes Adsorptionsvermögen für Gase, also auch für Wasserstoff, besitzt. Es schien wohl möglich, diese Eigenschaft der Tierkohle für die Hydrierung nutzbar zu machen. Einige Vorversuche ergaben in der Tat, daß durch Zusatz von Tierkohle die Aufnahmefähigkeit einer Palladium enthaltenden Flüssigkeit für Wassserstoff beträchtlich gesteigert wird. Die Wasserstoffaufnahme einer Mischung von Palladium und Tierkohle ist um ein vielfaches größer als die Summe der Wasserstoffmengen, welche gleiche Quanten von Palladium und Tierkohle je für sich aufzunehmen vermögen:

Eine Lösung von 0,015 g Palladiumchlorür in 5 ccm Wasser verbraucht z. B. beim Schütteln mit Wasserstoff 2,6 ccm Gas, wobei das Palladium in Flocken ausfällt. 3 g frischgeglühte Tierkohle, die man noch heiß in 15 ccm Wasser verteilt, nehmen beim Schütteln mit Wasserstoff weniger als 1 ccm Gas auf. Gibt man die Flüssigkeiten nunmehr zusammen, so werden beim Schütteln mit Wasserstoff innerhalb 20 Minuten nochmals 35 ccm Wasserstoff aufgenommen. Dasselbe Resultat erhält man in kürzerer Zeit, wenn man Palladiumchlorür und frisch ausgeglühte Tierkohle gemeinsam mit

Wasserstoff schüttelt. Es werden bei Verwendung der oben genannten Mengen dabei etwa 38 ccm Wasserstoff aufgenommen, während die Summe der Einzelaufnahmen nur 3 ccm betragen würde.

Ob diese hohe Aufnahme von Wasserstoff darauf zurückzuführen ist, daß die Tierkohle sich unter dem Einfluß des Palladiummetalls mit Wasserstoff auflädt, oder ob es zu einer Bildung von Kohlenstoffpalladium mit besonders hohem Bindungsvermögen für Wasserstoff kommt, läßt sich nicht entscheiden. — Welches auch die Ursache sei, der Effekt ist, daß in die Lösung mehr Wasserstoff hinein gelangt als ohne den Zusatz von Tierkohle. Es ist leicht verständlich, daß diese bessere Durchlüftung mit Wasserstoff für den Hydrierungsprozeß förderlich sein wird. — Mit den bisher als Träger des Palladiums verwendeten Stoffen, z. B. Bariumsulfat[1]), ist eine derartige Erhöhung der Wasserstoffaufnahmefähigkeit nicht zu erreichen.

Bei allen in dieser und der folgenden Arbeit beschriebenen Hydrierungen hat sich die Kombination von Palladium und Tierkohle vortrefflich bewährt. Bedingung ist freilich, daß eine sorgfältig mit Salzsäure gereinigte Tierkohle zur Verwendung gelang. Die gewöhnlichen Handelssorten von Tierkohle scheinen Substanzen zu enthalten, welche auf das Palladium vergiftend einwirken. Palladium-Tierkohle erwies sich den besten kolloiden Lösungen bezüglich der Geschwindigkeit der Hydrierung als mindestens gleichwertig. Für die Erklärung der ausgezeichneten Wirkung kommt möglicherweise noch der Umstand in Betracht, daß nicht nur Wasserstoff, sondern auch der zu hydrierende Körper von der Tierkohle adsorbiert wird, sodaß die beiden Agentien in großer Konzentration auf einander zur Einwirkung gelangen.

---

1) D. R.-P. Nr. 236488.

Die Darstellung des Katalysators aus Palladium und Tierkohle ist eine sehr einfache. Man schüttelt gepulverte, gebeutelte und ausgeglühte Tierkohle mit Palladiumchlorürlösung und Wasserstoff. (Dabei nimmt die feinpulverige Tierkohle eine lockere, flockige Beschaffenheit an, welche übrigens wieder verschwindet, wenn man die palladinierte Kohle an die Luft bringt.) Wenn die Wasserstoffaufnahme beendigt ist, saugt man die nunmehr das Palladium enthaltende Tierkohle ab, wäscht sie mit Wasser gründlich aus und trocknet sie. Der Katalysator ist in dieser Form haltbar. Zur Verwendung gelangt zweckmäßig eine mit 2 % Palladium imprägnierte Tierkohle, doch sind auch Präparate mit 0,1 % Palladium noch stark wirksam.

Dieser Katalysator aus Palladium und Tierkohle ist bei Hydrierungen allgemeinster Anwendung fähig. Er kann für jedes Lösungsmittel verwendet werden. Er ist auch regelmäßig durch einfache Filtration nach der Hydrierung wieder abzutrennen, ohne daß irgend ein Fremdstoff in das Reaktionsprodukt gelangt. Das sind Vorzüge, die den kolloidalen Palladiumpräparaten abgehen.

Die Hydrierung der Öle.

Mit Hilfe des Katalysators aus Palladium und Tierkohle bot die Darstellung von vollständig hydrierten Fetten keine Schwierigkeiten. Es wurde in der Weise verfahren, daß 25 ccm des zuvor analysierten Öls mit einer bestimmten Menge Palladium-Tierkohle angerieben und in ein entenförmiges Schüttelgefäß gebracht wurden. Letzteres befand sich in einem Asbesthäuschen, dessen Innentemperatur auf 100° gehalten wurde. In allen Fällen ging die Hydrierung flott vor sich. Freilich ließen sich beträchtliche Verschiedenheiten hin-

sichtlich der Geschwindigkeit beobachten, mit welcher der Wasserstoff aufgenommen wurde. Der Reinheitsgrad der Öle scheint auf die Geschwindigkeit der Hydrierung von großem Einfluß zu sein. Öle von dunkler Farbe und starkem Geruch, wie z. B. die von mir verwendeten Sorten Leinöl und Lebertran, nahmen verhältnismäßig langsam Wasserstoff auf. Das dürfte seine Erklärung darin finden, daß diese Öle Verunreinigungen enthalten, welche als Katalysatorgifte wirken. Immerhin gelang es, mit $1^1/_2$ g einer 2 % Palladium enthaltenden Tierkohle 25 ccm eines recht unreinen Leinöls (Verhältnis von Öl zu Palladium 830 zu 1) bis zur Jodzahl 0,2, d. h. vollständig zu hydrieren. Weitere 6 pflanzliche und 3 tierische Fette erwiesen sich sämtlich als leichter hydrierbar (Olivenöl, Mandelöl, Erdnußöl, Sesamöl, Kakaobutter, Mohnöl, Talg, Schweineschmalz, Lebertran). Besonders glatt verlief die Härtung bei Erdnußöl. Z. B. konnte dieses Öl beim Hydrieren mit $^1/_{60}$ seines Gewichts einer 0,2 % Palladium enthaltenden Tierkohle (Verhältnis von Palladium zu Öl wie 1 zu 30000) binnen 50 Minuten in eine talgartige Masse vom Schmelzpunkt 51° und der Jodzahl 45,5 verwandelt werden. Aber auch bei Verwendung von einem Teil auf Tierkohle verteiltem Palladium auf 150 000 Teile Erdnußöl erwies sich die Härtung noch in einer Operation als möglich. So günstige Resultate in Bezug auf das Verhältnis von Öl und Palladium und in Bezug auf die Geschwindigkeit der Hydrierung sind bisher nicht erzielt worden.

Nach beendigter Hydrierung wurden die Fette vom Katalysator durch Filtrieren bei erhöhter Temperatur getrennt.

Eigenschaften der vollständig hydrierten Fette.

Die Produkte der Reduktion bildeten in allen Fällen harte, spröde, pulverisierbare Massen von mikrokristallinischer

Struktur und weißer, in einigen Fällen gelblicher Farbe. Die gehärteten Fette wurden sämtlich nach den Methoden der Fettanalyse untersucht. Dabei ergab sich aus der Bestimmung der Jodzahl, daß die Hydrierung eine vollständige war. Die Jodzahl lag in den meisten Fällen bei Null oder so dicht bei Null, daß die Abweichung fast im Bereich der Analysenfehler liegt. Nur bei dem gehärteten Schmalz betrug die Jodzahl 1, bei Lebertran 1,2. Aber auch diese Werte sind so gering, daß man die Hydrierung als praktisch vollständig betrachten kann.

Während bei der Hydrierung die Jodzahl des der Reduktion unterworfenen Öles naturgemäß eine sehr sarke Abnahme erleidet, findet eine Änderung der Verseifungszahl nur in geringem Maße statt. Die Verseifungszahl ist bei dem gehärteten Fett meist etwas kleiner als die des Ausgangsmaterials.

Die Schmelzpunkte der gehärteten Fette lagen sämtlich recht hoch, nämlich zwischen 63° (bei Lebertran) und 72° (bei Mandelöl). Bei dem Schmelzen der gehärteten Fette wurde fast regelmäßig insofern eine Anomalie festgestellt, als 10 bis 20° vor dem eigentlichen Schmelzpunkt bereits ein vollständiges oder beginnendes Schmelzen beobachtet werden konnte. Am deutlichsten ausgeprägt war die Erscheinung bei dem gehärteten Schweineschmalz, das bei 52° zunächst klar schmolz. Dieser doppelte Schmelzpunkt erwies sich an dem gleichen Röhrchen als reproduzierbar. Die anderen Fette zeigten die Erscheinung des doppelten Schmelzpunktes nicht so deutlich. Der erste Schmelzpunkt war meist nur angedeutet durch ein Durchscheinendwerden des im Schmelzröhrchen befindlichen Fettes innerhalb eines bestimmten Temperaturintervalls.

Ebenso wie der Schmelzpunkt der Fette selbst ist auch der Schmelzpunkt der aus ihnen abgeschiedenen Fettsäuren nach der Hydrierung bedeutend erhöht. Bei den von mir

untersuchten vollständig hydrierten Fetten lagen die Schmelzpunkte der Wasser unlöslichen Fettsäuren zwischen 59 (bei Lebertran) und 71° (bei Mandelöl, Olivenöl und Mohnöl).

Experimenteller Teil.

Olivenöl.

Das verwendete Olivenöl war ein Speiseöl mittlerer Qualität. Die Konstanten des Öls waren die folgenden:

Jodzahl	83,8,
Verseifungszahl	190,9,
Refraktometeranzeige bei 25°	62,2.

Dieser Analysenbefund läßt auf normale Beschaffenheit des verwendeten Öles schließen.

Zur Hydrierung wurden 25 ccm Öl mit 0,5 g einer 2 % Palladium enthaltenden Tierkohle 9 Stunden lang bei 100° mit Wasserstoff geschüttelt.

Das noch heiß abfiltrierte Öl war durch die Hydrierung heller geworden. Beim Abkühlen erstarrte es zu einer weißen, harten, spröden Masse.

Die Konstanten des gehärteten Olivenöls waren die folgenden:

Schmelzpunkt (zwischen 52 und 57° wird die Masse vorübergehend durchscheinend)	70°,
Jodzahl	0,2,
Verseifungszahl	190,9.
Schmelzpunkt der in Wasser unlöslichen, nach Hehner abgeschiedenen Fettsäuren	71°.

Der Ausfall der Analyse beweist, daß die Hydrierung des Olivenöls praktisch vollständig war.

Mandelöl.

Das verwendete Mandelöl entsprach den Anforderungen des deutschen Arzneibuches.

Die Konstanten des Öls waren die folgenden:

Jodzahl	99,1,
Verseifungszahl	193,7,
Refraktometeranzeige bei 25°	65,3.

Dieser Analysenbefund läßt auf normale Beschaffenheit des verwendeten Öles schließen.

Zur Hydrierung wurden 25 ccm Öl mit 0,5 g einer 2 % Palladium enthaltenden Tierkohle 9 Stunden lang bei 100° mit Wasserstoff geschüttelt. Das noch heiß abfiltrierte Öl erstarrte beim Erkalten zu einer harten Masse, war aber noch nicht bis zur Sättigung hydriert, da die Jodzahl noch 13,0 betrug. Das gehärtete Öl wurde daher nochmals mit 0,5 g 2 %iger Palladium-Tierkohle in derselben Weise 9 Stunden weiter hydriert. Die Hydrierung war nunmehr vollständig. Die Konstanten des erhaltenen Produktes waren die folgenden:

Schmelzpunkt (zwischen 51 und 55° wird die Masse vorübergehend durchscheinend)	72°,
Jodzahl	0,0,
Verseifungszahl	191,8,
Schmelzpunkt der in Wasser unlöslichen, nach Hehner abgeschiedenen Fettsäuren	71°.

Erdnußöl.

Das verwendete Erdnußöl entsprach den Anforderungen des deutschen Arzneibuches.

Die Konstanten des Öls waren die folgenden:

Jodzahl	93,5,
Verseifungszahl	193,0,
Refraktometeranzeige bei 25°	64,9.

Dieser Analysenbefund läßt auf normale Beschaffenheit des verwendeten Öles schließen.

Zur Hydrierung wurden 25 ccm Öl mit 0,5 g einer 2 % Palladium enthaltenden Tierkohle bei 100° 9 Stunden lang mit Wasserstoff geschüttelt.

Das noch heiß abfiltrierte Öl erstarrte beim Abkühlen zu einer weißen, spröden, harten Masse.

Die Konstanten des gehärteten Erdnußöles waren die folgenden:

Schmelzpunkt	64—64,5°,
Jodzahl	0,0,
Verseifungszahl	191,6,
Schmelzpunkt der in Wasser unlöslichen nach Hehner abgeschiedenen Fettsäuren	67°.

Von allen untersuchten Ölen und Fetten ließ sich das Erdnußöl am besten hydrieren. Die Wasserstoffaufnahme im Beginn der Reduktion ging außerordentlich rasch von statten, wie sich aus folgendem Versuche ergibt:

15 g Erdnußöl wurde mit einer 0,25 g einer 0,5 mg (0,2 %) Palladium enthaltenden Tierkohle 50 Minuten mit Wasserstoff bei 100° geschüttelt. Obgleich das Verhältnis zwischen Palladium und Öl 1 zu 30000 betrug, war durch diese kurze Hydrierung die Konsistenz des Öles talgartig geworden und seine Jodzahl bis 45,7 heruntergesetzt.

Bei einem weiteren Versuch wurde auf 15 g Erdnußöl

nur 0,1 g einer 0,1 % Palladium enthaltenden Tierkohle, d. h. 0,1 mg Palladium verwendet (Verhältnis von Palladium zu Öl 1 zu 150000). Trotz der verwendeten minimalen Menge Palladium zeigte das Produkt nach neunstündiger Hydrierung bei 100° Butterkonsistenz, sodaß eine merkliche Härtung eingetreten war.

Sesamöl.

Das verwendete Sesamöl zeigte die folgenden Konstanten:

Jodzahl	99,9,
Verseifungszahl	190,2,
Refraktometeranzeige bei 25°	66,3.

Von diesen Konstanten liegt die Jodzahl tiefer als normal, da Sesamöl gewöhnlich eine Jodzahl von 103—112 zeigt.

Zur Hydrierung wurden 25 ccm Öl mit 0,5 g einer 2 % Palladium enthaltenden Tierkohle 9 Stunden lang bei 100° mit Wasserstoff geschüttelt.

Das noch heiß abfiltrierte Öl war durch die Hydrierung heller geworden. Beim Abkühlen erstarrte es zu einer weißen, harten, spröden Masse.

Die Konstanten des gehärteten Sesamöls waren die folgenden:

Schmelzpunkt (gegen 54° wird die Masse vorübergehend durchscheinend)	68,5°,
Jodzahl	0,7,
Verseifungszahl	190,6,
Schmelzpunkt der in Wasser unlöslichen, nach Hehner abgeschiedenen Fettsäuren	69,5.

Der Ausfall der Analyse beweist, daß die Hydrierung des Sesamöls praktisch vollständig war. Die Farbenreaktion,

welche Sesamöl mit Furfurol und Salzsäure gibt (Baudouinsche Reaktion) trat auch bei dem gehärteten Fett deutlich ein. Ebenso fiel bei ihm die Soltsiensche Probe auf Sesamöl mit Zinnchlorür und Salzsäure positiv aus.

Kakaobutter.

Die verwendete Kakaobutter entsprach den Anforderungen des deutschen Arzneibuches.

Ihre Konstanten waren die folgenden:

Schmelzpunkt	31°,
Jodzahl	36,5,
Verseifungszahl	194,5,
Refraktometeranzeige bei 40°	46,5.

Dieser Analysenbefund läßt auf normale Beschaffenheit des verwendeten Fettes schließen.

Zur Hydrierung wurden 25 ccm Fett mit 0,5 g einer 2 % Palladium enthaltenden Tierkohle 9 Stunden lang bei 100° mit Wasserstoff geschüttelt.

Das noch heiß abfiltrierte Öl erstarrte beim Abkühlen zu einer weißen, harten, spröden Masse.

Die Konstanten der gehärteten Kakaobutter waren die folgenden:

Schmelzpunkt	63,5—64°,
Jodzahl	0,0,
Verseifungszahl	193,9,
Schmelzpunkt der in Wasser unlöslichen, nach Hehner abgeschiedenen Fettsäuren	65,5°.

Der Ausfall der Analyse beweist, daß die Hydrierung der Kakaobutter vollständig war. Die gehärtete Kakaobutter zeigte noch den angenehmen Kakaogeruch des Ausgangsmaterials.

Mohnöl.

Das verwendete Mohnöl zeigte folgende Konstanten:

Jodzahl	139°,
Verseifungszahl	193,2,
Refraktometeranzeige bei 25°	72,0.

Dieser Analysenbefund läßt auf normale Beschaffenheit des verwendeten Öles schließen.

Zur Hydrierung wurden 25 ccm Öl mit einer 2 % Palladium enthaltenden Tierkohle 9 Stunden lang bei 100° mit Wasserstoff geschüttelt.

Das noch heiß abfiltrierte Öl war durch die Hydrierung heller geworden. Beim Abkühlen erstarrte es zu einer weißen, harten, spröden Masse.

Die Konstanten des gehärteten Mohnöls waren die folgenden:

Schmelzpunkt (zwischen 52 und 57° wird die Masse vorübergehend durchscheinend)	70,5°,
Jodzahl	0,3,
Verseifungszahl	191,3,
Schmelzpunkt der in Wasser unlöslichen, nach Hehner abgeschiedenen Fettsäuren	71°.

Der Ausfall der Analyse beweist, daß die Hydrierung des Mohnöls praktisch vollständig war.

Leinöl.

Zur Verwendung gelangte ein dunkles, wenig angenehm riechendes Leinöl von geringer Qualität, das offensichtlich nicht sehr rein war. Infolgedessen bereitete auch die Hydrierung dieses Öls größere Schwierigkeiten als bei den anderen pflanzlichen Ölen.

Die Konstanten des verwendeten Öls waren die folgenden:

Jodzahl	168,1,
Verseifungszahl	191,8,
Refraktometeranzeige bei 25°	79,1.

Die für die Jodzahl und die Refraktometerzahl gefundenen Werte sind niedriger als es bei guten Leinölen gewöhnlich der Fall ist.

Zur Hydrierung wurden 25 ccm Öl mit 0,5 g einer 2 % Palladium enthaltenden Tierkohle 9 Stunden bei 100° mit Wasserstoff geschüttelt. Nach dieser Behandlung war die Jodzahl erst bis 92,9 heruntergedrückt. Um die Hydrierung vollständig zu machen, wurden 0,5 g desselben Katalysators hinzugegeben und wiederum 9 Stunden bei 100° hydriert. Diese Behandlung wurde nochmals wiederholt. Die Hydrierung war nunmehr praktisch vollständig.

Das noch heiß abfiltrierte Öl erstarrte beim Abkühlen zu einer gelblichen, harten, spröden Masse.

Die Konstanten des gehärteten Leinöls waren die folgenden:

Schmelzpunkt (zwischen 54 und 60° wird die Masse vorübergehend durchscheinend)	68°,
Jodzahl	0,2,
Verseifungszahl	189,6,
Schmelzpunkt der in Wasser unlöslichen, nach Hehner abgeschiedenen Fettsäuren	70,5°.

Talg.

Der verwendete Talg entsprach den Anforderungen des deutschen Arzneibuches.

Seine Konstanten waren die folgenden:

Schmelzpunkt	51°,
Jodzahl	36,7,
Verseifungszahl	197,6,
Refraktometeranzeige bei 40°	46,2.

Dieser Analysenbefund läßt auf normale Beschaffenheit des verwendeten Talges schließen.

Zur Hydrierung wurden 15 ccm Talg mit 0,5 g einer 2 % Palladium enthaltenden Tierkohle 9 Stunden bei 100° mit Wasserstoff geschüttelt.

Der noch heiß abfiltrierte Talg erstarrte beim Abkühlen zu einer weißen, harten, spröden Masse.

Die Konstanten des gehärteten Talges waren die folgenden:

Schmelzpunkt (gegen 52° wird die Masse vorübergehend durchscheinend)	62°,
Jodzahl	0,1,
Verseifungszahl	197,7,
Schmelzpunkt der in Wasser unlöslichen, nach Hehner abgeschiedenen Fettsäuren	64°.

Der Ausfall der Analyse beweist, daß die Hydrierung vollständig war.

Schweineschmalz.

Das verwendete Schmalz zeigte folgende Konstanten:

Schmelzpunkt	36°,
Jodzahl	48,4,
Verseifungszahl	197,5,
Refraktometeranzeige bei 40°	49,5.

Dieser Analysenbefund läßt auf eine normale Beschaffenheit des verwendeten Schmalzes schließen.

Zur Hydrierung wurden 15 ccm Schmalz in der üblichen

Weise mit Wasserstoff geschüttelt. Durch diese Behandlung war die Hydrierung noch nicht vollständig, denn die Jodzahl betrug 2,2. Die Reduktion wurde daher nochmals mit 0,5 g neuem Katalysator in der gleichen Weise wiederholt, wodurch die Jodzahl bis auf 1 heruntergedrückt wurde.

Das noch heiß abfiltrierte Schmalz erstarrte beim Abkühlen zu einer weißen, harten, spröden Masse.

Die Konstanten des gehärteten Schmalzes waren die folgenden:

Schmelzpunkt (bei 52° trat klares Schmelzen des Fettes ein, beim Steigen des Thermometers erstarrte es wieder)	64°,
Jodzahl	1,0,
Verseifungszahl	196,8,
Schmelzpunkt der in Wasser unlöslichen, nach Hehner abgeschiedenen Fettsäuren	62°.

Lebertran.

Zur Verwendung gelangte nicht der offizinelle, nur wenig gefärbte Dampflebertran, sondern ein dunkleres Produkt, dessen Konstanten die folgenden waren:

Jodzahl	158,9,
Verseifungszahl	187,3,
Refraktometeranzeige bei 25°	77,0.

Wegen der geringen Reinheit des gelieferten Trans verlief die Hydrierung ziemlich schwierig.

Nachdem 15 ccm Tran mit 0,5 g einer 2 % Palladium enthaltenden Tierkokle 9 Stunden lang bei 100° geschüttelt waren, war der Tran zwar hart und fest geworden, die Jodzahl betrug aber immer noch 23,2. Der Tran wurde daher

einer zweiten Hydrierung unter den gleichen Bedingungen unterzogen, wodurch die Jodzahl auf 1,2 sank.

Das gewonnene Produkt bildete eine harte, spröde, gelbliche Masse.

Die Konstanten des gehärteten Trans waren die folgenden:

Schmelzpunkt	63°,
Jodzahl	1,2,
Verseifungszahl	186,2,
Schmelzpunkt der in Wasser unlöslichen, nach Hehner abgeschiedenen Fettsäuren	59°.

Eine Chloroformlösung des gehärteten Trans gab mit konz. Schwefelsäure keine Farbreaktion. Demnach müssen gewisse Nebenbestandteile des Trans, die sogenannten Lipochrome, bei der Hydrierung verändert worden sein.

Konstanten der verwendeten Fette.

	Schmelzpunkt	Jodzahl	Verseifungszahl	Refraktometeranzeige
Olivenöl		83,8	190,9	62,2 (bei 25°)
Mandelöl		99,1	193,7	65,3 „ „
Erdnußöl		93.5	193,0	64,9 „ „
Sesamöl		99,9	190,2	66,3 „ „
Kakaobutter	31°	36,5	194,5	46,5 (bei 40°)
Mohnöl		139,0	193,2	72,0 (bei 25°)
Leinöl		168,1	191,8	79,1 „ „
Talg	51°	36,7	197,6	46,2 (bei 40°)
Schweineschmalz	36°	48,4	197,5	49,5 „ „
Lebertran		158,9	187,3	77,0 (bei 25°)

Konstanten der hydrierten Fette.

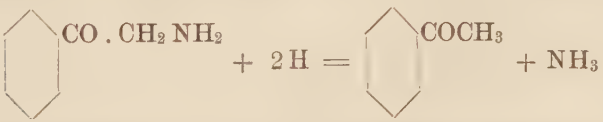
	Schmelzpunkt	Jodzahl	Verseifungszahl	Schmp. der in Wasser unlösl. nach Hehner abgeschiedenen Fettsäuren
Olivenöl	70°	0,2	190,9	71°
Mandelöl	72°	0,0	191,8	71°
Erdnußöl	64—64,5°	0,0	191,6	67°
Sesamöl	68,5°	0,7	190,6	69,5°
Kakaobutter	63,5—64°	0,0	193,9	65,5°
Mohnöl	70,5°	0,3	191,3	71°
Leinöl	68°	0,2	189,6	70,5°
Talg	62°	0,1	197,7	64°
Schweineschmalz	64°	1,0	196,8	62°
Lebertran	63°	1,2	186,2	59°

II.

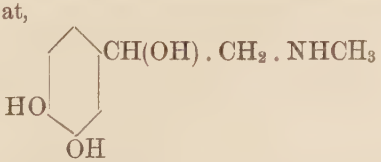
Über Phenyl-1-äthanol-1-amin-2 und verwandte Verbindungen.

Aminoalkohole vom Typus des Phenyl-äthanol-amins

sind bisher schwer zugänglich gewesen. Der scheinbar am nächsten liegende Weg für die Synthese derartiger Aminoalkohole, nämlich die Reduktion der entsprechenden Aminoketone, führt nach den bisher benutzten Methoden nur sehr unvollkommen zum Ziele. So haben Gabriel und Eschenbach[1]) gefunden, daß das ω-Amino-acetophenon bei der Reduktion mit Natriumamalgam den Stickstoff als Ammoniak abspaltet.



Ferner gibt Stolz, der die synthetische Darstellung des physiologisch interessanten und praktisch wichtigen Adrenalins durch Reduktion des Methyl-amino-acetobrenzkatechins zuerst aufgefunden hat,



1) Ber. 30, 1126 (1897).

an, daß bei der Reduktion des Aminoketons zum Aminoalkohol der Stickstoff zum großen Teil als Methylamin abgespalten wird[1]).

Besser als die freien Aminoketone lassen sich ihre Acylderivate zu am Stickstoff acylierten Aminoalkoholen reduzieren. So haben z. B. Piktet und Gams[2]) das ω-Acetamino-acetophenon

$$C_6H_5 . CO . CH_2 . NH . CO . CH_3$$

mit Natriumamalgam in durch Zusatz von Eisessig stets sauer gehaltener absolut alkoholischer Lösung zum entsprechenden Alkohol reduzieren können. Ebenso haben Mannich und Hahn[3]) das ω-Carbäthoxyamino-acetophenon

$$C_6H_5 . CO . CH_2 . NH . CO . OC_2H_5$$

zum entsprechenden sekundären Alkohol reduzieren können.

Da die Synthese des Phenyläthanolamins und verwandter Verbindungen wegen ihrer nahen Beziehung zum Adrenalin erhebliches praktisches Interesse besitzt, so hat es nicht an Versuchen gefehlt, auf anderen Wegen zu derartigen Verbindungen zu gelangen. So reduzierte Rosenmund[4]) die durch Kondensation von Nitromethan und aromatischen Aldehyden entstehenden Nitroalkohole z. B. das Phenyl-ω-nitro-äthanol

$$C_6H_5 . CH(OH) . CH_2NO_2 \rightarrow C_6H_5 . CH(OH) . CH_2NH_2$$

zu den entsprechenden Aminoalkoholen. Dabei treten aber, wie Rosenmund angibt, Nebenprodukte auf. Es ist ihm daher nicht gelungen, weder das freie Phenyläthanolamin noch sein salzsaures Salz in kristallisiertem Zustande zu gewinnen. Er hat vielmehr nur eine Benzoylverbindung in reiner Form darstellen können.

Eine weitere Methode, die zu Aminoalkoholen vom Typus des Phenyläthanolamins führen soll, ist in der deutschen

1) Stolz, Chem.-Ztg. 1906, S. 981. 2) Ber. 43, 2384 (1910).
3) Ber. 44, 1546 (1911). 4) Ber. 46, 1034 (1913).

Patentschrift Nr. 193634 beschrieben. Sie besteht darin, daß die Cyanhydrine aromatischer Aldehyde durch Reduktion in Aminoalkohole übergeführt werden:
$(HO)_2C_6H_3 . CH(OH) . CN \rightarrow (HO)_2C_6H_3 . CH(OH) . CH_2NH_2$.
Praktische Bedeutung dürfte dieser Methode nicht zukommen.

Ferner ist verschiedentlich versucht worden, das Halogen in Halogenhydrinen von der Form

$C_6H_5 . CH(OH) . CH_2Br \rightarrow C_6H_5 . CH(OH) . CH_2NH_2$

durch die Aminogruppe zu ersetzen [1]), allein auch dieser Weg führt sehr unvollkommen zum Ziele, da C. Mannich gezeigt hat [2]), daß der Reaktionsverlauf in der Hauptsache eine andere Richtung nimmt.

Wie sich aus den vorstehenden Ausführungen ergibt, fehlt es trotz mancher Bemühungen bis jetzt an einer guten Methode, um Aminoalkohole vom Typus des Phenyläthanolamins bequem herstellen zu können. Das Phenyläthanolamin selbst, obgleich als Muttersubstanz des Adrenalin von Interesse, ist daher bis jetzt noch nicht bekannt.

Auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. C. Mannich habe ich mich daher bemüht, einen geeigneten Weg zur Synthese derartiger Aminoalkohole aufzusuchen, insbesondere habe ich nochmals die Reduktion von Aminoketonen zu Aminoalkoholen studiert. Dabei hat sich ergeben, daß die von Gabriel und Eschenbach bei der Reduktion des Aminoacetophenons beobachtete Abspaltung der Aminogruppe als Ammoniak sich vermeiden läßt, wenn man die Reduktion in der richtigen Weise leitet. Als Reduktionsmittel hat sich dabei außerordentlich bewährt die Hydrierung mit Wasserstoff und metallischem Palladium.

---

1) Journ. of the chem. Soc. 87, 967 (1905). Ber. 41, 4559 (1908). Ber. 42, 259 (1909).

2) Arch. d. Pharm. 248, 127 (1907).

Es war keineswegs vorauszusehen, daß die Hydrierung der Aminoketone mit diesem Reduktionsmittel gelingen würde, da im allgemeinen die Ketongruppe mit Palladium und Wasserstoff nicht zur sekundären Alkoholgruppe reduziert wird. Bei Ketonen vom Typus des ω-Aminoacetophenon geht aber die Reduktion ganz glatt und quantitativ zu den entsprechenden Aminoalkoholen vor sich [1]).

Für die technische Ausführung der Reduktion erwies es sich wieder vorteilhaft, nicht kolloidale Palladiumlösungen zu benutzen, vielmehr das Metall auf einem feinpulvrigen Träger — Tierkohle — niederzuschlagen. Hinsichtlich der Schnelligkeit, mit welcher der Hydrierungsprozeß vor sich geht, ist die Kombination Palladium mit Tierkohle kolloidalen Palladiumlösungen mindestens gleichwertig. Sie hat aber den Vorteil, sich nach beendeter Reaktion bequem entfernen zu lassen. Da das Paalsche Palladiumpräparat überhaupt nicht anwendbar war — denn die Reduktion von Aminoketonen wird, wegen der Gefahr der Dihydropyrazinbildung, zweckmäßig in saurer Lösung ausgeführt —, so hätten die kolloiden Palladiumlösungen mit Hilfe von Gummi arabicum bereitet werden müssen. Bei der großen Löslichkeit der in Frage kommenden Verbindungen hätte aber die Abtrennung des Gummi arabicum, sowie des kolloid zerteilten Palladiums von den Reaktionsprodukten Schwierigkeiten bereitet.

Als Ausgangsmaterial für die Darstellung des Phenyläthanolamins diente ein Gemisch von bromwasserstoffsaurem und salzsaurem Aminoacetophenon, das nach einer von

1) Als dieses Resultat bereits vorlag, wurde ich auf ein Patent der Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer Nr. 254438 aufmerksam, das ebenfalls die Reduktion aromatischer Aminoketone zu Aminoalkoholen unter Verwendung kolloidaler Metalle der Platingruppe zum Inhalt hat. — Z. B. 1913, I, 351.

Mannich und Hahn[1]) angegebenen Methode aus dem Additionsprodukt von Bromacetophenon und Hexamethylentetramin hergestellt war. Die Reduktion des Aminoketons ging um so glatter vor sich, je reiner das Material war. Nach beendeter Reduktion wurde der entstandene Aminoalkohol in Form seines schwer löslichen Karbonats abgeschieden und letzteres in das salzsaure Salz verwandelt. Die Darstellung der freien Base machte einige Schwierigkeiten, da sie in Wasser recht löslich ist und äußerst rasch Kohlensäure aus der Luft annimmt.

Das Phenyläthanolamin liefert bei der Benzoylierung nach Schotten-Baumann glatt eine N-Benzoylverbindung vom Schmelzpunkt 146°.

$$CH(OH) . CH_2 . NH . CO . C_6H_5$$

Wie diese Formel lehrt, enthält die Substanz noch ein alkoholisches Hydroxyl, das der Acylierung zugänglich sein muß. In der Tat liefert die Benzoylverbindung beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat einen Essigsäureester vom Schmelzpunkt 112—113°. Dadurch ist die Alkoholnatur der Base nachgewiesen.

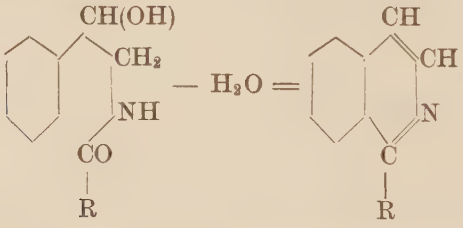
Von weiteren Derivaten wurden noch hergestellt die N-Carbäthoxyverbindung, die von Mannich und Hahn[2]) bereits auf anderem Wege erhalten wurde

$$CH(OH) . CH_2 . NH . CO . OC_2H_5$$

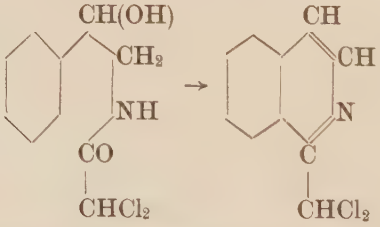
und der Phenyläthanolharnstoff vom Schmelzpunkt 95°:

1) Ber. 44, 1542 (1911). 2) Ber. 44, 1546 (1911).

Eine andere Reihe von Derivaten wurde in der Absicht hergestellt, sie zur Darstellung von neuen bisher schwer zugänglichen Isochinolinderivaten zu benutzen. Piktet u. Gams[1]) haben nämlich gezeigt, daß Acylderivate des Phenyläthanolamins sich mit Hilfe von Phosphorpentoxyd zu Isochinolinen kondensieren lassen:

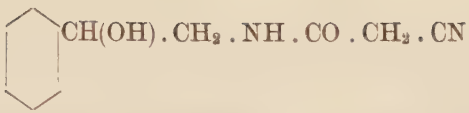


Wenn dieser Ringschluß allgemeiner Anwendung fähig war, so hätte das durch Einwirkung von Dichloressigester auf Phenyläthanolamin entstehende Dichloracet-phenyl-äthanolamin



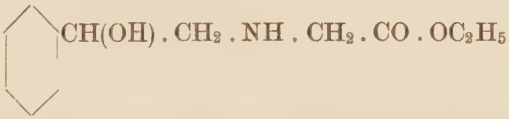
zu einem chlorhaltigen Isochinolinderivat führen sollen, aus dem voraussichtlich ein durch die Aldehydgruppe substituiertes Isochinolin zu gewinnen gewesen wäre. Ebenso hätte das durch Einwirkung von Cyanessigester auf das Phenyläthanol entstehende Cyanacetyl-phenyläthanolamid

1) Ber. 43, 2384 (1910).

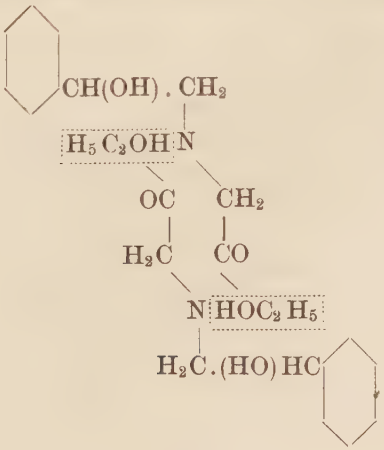


ein Isochinolinderivat liefern können, das wegen der Reaktionsfähigkeit der Cyangruppe zu Umsetzungen geeignet gewesen wäre. Leider ist es nicht möglich gewesen, nach der Methode von Piktet in den beiden genannten Derivaten den Isochinolinringschluß zu bewirken. Es war wenigstens nicht möglich, aus den Reaktionsprodukten einheitliche Substanzen herauszuarbeiten.

Ganz anders als Cyanessigester und Dichloressigester wirkt Monochloressigester auf Phenyläthanolamin ein. Es tritt dabei nicht die Amingruppe mit der Carbäthoxygruppe in Reaktion, vielmehr reagiert die Aminogruppe mit dem Chloratom. Dabei dürfte sich in der ersten Phase ein Phenyläthanol-amino-essigester bilden,

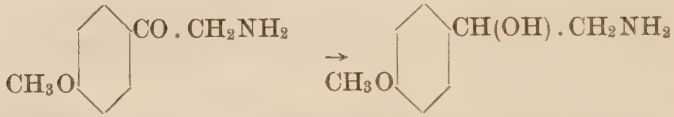


der aber nicht isoliert wurde, da er anscheinend einer inneren Kondensation zu einem Diketopiperazin unterliegt,



das als halogenfreier, nicht basischer bei 121° schmelzender Körper isoliert wurde. —

Einerseits um die allgemeine Anwendbarkeit der Methode zur Reduktion von Aminoketonen zu zeigen, andererseits um dem Adrenalin einen Schritt näher zu kommen, wurde ferner das bereits bekannte p-Methoxy-amino-acetophenon[1]) in derselben Weise zum Alkohol reduziert:



Von dem p-Methoxyphenyläthanolamin wurden wieder hergestellt

die Benzoylverbindung:

$CH_3OC_6H_4CH(OH) . CH_2 . NH . CO . C_6H_5$

von dieser, zum Nachweis des alkoholischen Hydroxyls

der Essigsäureester:

$CH_3OC_6H_4CH(O . COCH_3) . CH_2NH . CO . C_6H_5$

ferner durch Einwirkung von Chlorkohlensäureester

die Carbäthoxyverbindung:

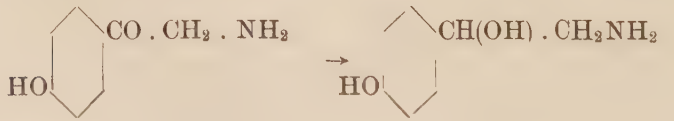
$CH_3OC_6H_4 . CH(OH) . CH_2NH . CO . OC_2H_5$

und durch Einwirkung von Kaliumcyanat

der Harnstoff:

$CH_3OC_6H_4 . CH(OH) . CH_2 . NH . CO . NH_2$.

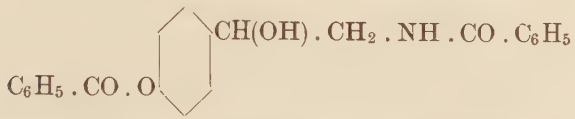
Auch Aminoketone mit freien Phenolhydroxylen lassen sich zu Aminoalkoholen reduzieren. Das p-Oxyaminoacetophenon konnte mit Palladium-Tierkohle und Wasserstoff ohne Schwierigkeiten in das p-Oxyphenyläthanolamin übergeführt werden:



1) Ber. 44, 1547 (1911).

Für die Darstellung des p-Oxyaminoacetophenons erwies es sich vorteilhaft, das p-Methoxy-aminoacetophenon mit Jodwasserstoff zu entmethylieren, statt mit rauchender Salzsäure, wie es Mannich und Hahn [1]) angegeben haben.

Das p-Oxyphenyläthanolamin gab bei der Benzoylierung nach Schotten-Baumann ein festes, alkaliunlösliches Dibenzoat von der Formel:



Von diesem Dibenzoat wurde zum Nachweis des alkoholischen Hydroxyls eine Acetylverbindung hergestellt. —

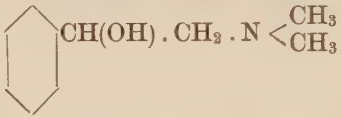
Das natürlich vorkommende Adrenalin unterscheidet sich — abgesehen von den zwei Phenolhydroxylen — vom Phenyläthanolamin dadurch, daß der Stickstoff einfach methyliert ist. Überhaupt enthalten fast durchweg die natürlich vorkommenden Basen, insbesondere die Alkaloide, eine $= NCH_3$-Gruppe. Man sucht eine Erklärung dieser Tatsache in der Annahme, daß in der Pflanze zunächst Formaldehyd sich mit einer Aminogruppe zu einer Methylenverbindung kondensiert, welch letztere später der Reduktion zu einer $= NCH_3$-Gruppe unterliegt:

$$— NH_2 + OCH_2 = H_2O + — N = CH_2$$
$$— N = CH_2 + 2H = — NHCH_3$$

Es schien nicht ohne Interesse, zu versuchen, eine derartige Methylierung nachzuahmen, indem man primäre Amine bei Gegenwart von Formaldehyd mit Palladium und Wasserstoff der Reduktion unterwarf. Nachdem ein Vorversuch mit Anilin und Formaldehyd gezeigt hatte, daß auf diese Weise tatsächlich eine Methylierung zu erreichen ist, wurden sowohl

1) Ber. 44, 1542 (1911).

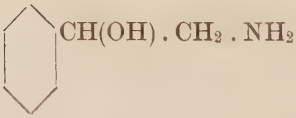
Aminoacetophenon als auch Phenyläthanolamin gemeinsam mit der molekularen Menge Formaldehyd der Hydrierung unterworfen. In beiden Fällen entstand dasselbe Produkt, das sich indessen nicht als das Phenyläthanolmethylamin, sondern als Phenyl-äthanol-dimethylamin



erwies. Daß es sich bei der erhaltenen Verbindung um die Dimethylverbindung handelte, ergab sich einmal aus den Analysenresultaten, dann aber auch aus dem Verhalten gegen Salpetrigsäure: dabei entstand weder Stickstoffentwicklung noch Abscheidung eines Nitrosamins.

Experimenteller Teil.

Phenyl-äthanol-amin.



1 g eines Gemisches von bromwasserstoffsaurem und salzsaurem ω-Amino-aceto-phenon, wie es nach einer von Mannich und Hahn[1]) angegebenen Methode erhalten wird, wurde mit 0,5 g einer 2 %igen Palladium-Tierkohle in der Paalschen Ente hydriert. Die Zeit bis zur Sättigung betrug

1) Ber. 44, 1542 (1911).

35 Minuten, die Wasserstoffaufnahme 125 ccm, was der Anlagerung von 2 Atomen Wasserstoff im Molekül entspricht.

Bei der Hydrierung von 1 g des gleichen Materials mit einer dieselbe Menge Palladium enthaltenden, mit Hilfe von Gummi arabicum bereiteten kolloiden Palladiumlösung dauerte die Reduktion hingegen $1^1/_2$ Stunden. Daraus ergibt sich wieder die Überlegenheit der Hydrierungsmethode mit Palladium-Tierkohle über das bisher benutzte Verfahren.

Beim Eindampfen der hydrierten Lösung hinterblieb ein Sirup des Gemisches aus dem brom- und chlorwasserstoffsauren Salz des Aminoalkohols, der keine Neigung zeigte, zu kristallisieren.

Für die weitere Verarbeitung ist es daher zweckmäßig, die Base in ihr schwer lösliches Karbonat zu verwandeln. Es fällt kristallinisch aus, wenn man die nach der Hydrierung eingeengte Lösung mit einer konzentrierten Lösung von Kaliumkarbonat versetzt. Das mit wenig Wasser ausgewaschene Karbonat liefert beim vorsichtigen Übergießen mit konzentrierter Salzsäure eine Lösung des chlorwasserstoffsauren Salzes, die beim Eindunsten im Exsikkator kristallisiert. Das salzsaure Salz ist äußerst leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, unlöslich in Chloroform. Aus der alkoholischen Lösung kann es mit Äther ausgefällt werden. Es läßt sich umkristallisieren, indem man es in der dreifachen Menge trocknem Aceton durch Kochen am Rückflußkühler löst, und die filtrierte Lösung in einer Eiskochsalzmischung kühlt. Dabei scheidet sich das Salz in derben weißen Kristallen aus; es bleibt aber ein beträchtlicher Teil in der Mutterlauge. Das salzsaure Salz sintert bereits bei 136°, schmilzt aber erst bei 211° zu einer klaren Flüssigkeit. Die wäßrige Lösung gibt mit ammoniakalischer Kupfersulfatlösung einen blauen kristallinischen Niederschlag eines Kupfersalzes.

Analysen:

0,1946 g Substanz gaben 0,3932 g CO_2 und 0,1200 g H_2O.
0,1913 g Substanz gaben 13,3 ccm N (20°; 750 mm).
0,2034 g Substanz gaben 0,1684 g AgCl.

Berechnet für $C_8H_{12}ONCl$:	Gefunden:
C = 55,3 %	55,1 %
H = 7,0 %	6,9 %
N = 8,1 %	8,0 %
Cl = 20,4 %	20,5 %

Das freie Phenyl-äthanol-amin ist anscheinend in Wasser sehr leicht löslich, da es aus der wässrigen Lösung der Salze durch Kalilauge nicht abgeschieden wird.

Zur Gewinnung der freien Base wurde daher eine Lösung von 1,73 g des salzsauren Salzes in 5 ccm Alkohol mit einer Lösung von 0,23 g Natrium in 5 ccm Alkohol zur Umsetzung gebracht, und die vom Kochsalz abfiltrierte Lösung im kohlensäurefreien Luftstrom bei mäßiger Wärme eingedunstet. Der Rückstand wurde in Alkohol-Äther gelöst und bis zur beginnenden Trübung mit Petroläther versetzt. Beim Abkühlen in einer Eiskochsalzmischung schied sich die freie Base in glänzend weißen Kristallnadeln aus. F. P. ca. 40°. Die Kristalle zogen unter Verlust ihres Glanzes begierig die Kohlensäure der Luft an sich.

Das Phenyläthanolamin ist, im Gegensatz zu dem verwandten Adrenalin, ein gegen Säuren und Alkalien ziemlich beständiger Körper. Anhaltendes Kochen mit 20 %iger Salzsäure veranlaßte nur einen geringen aromatischen Geruch, aber keine weitgehende Zersetzung; ebenso bewirkte längeres Kochen mit 15 %iger Kalilauge keine erhebliche Veränderung.

N-Benzoyl-phenyl-äthanol-amin.

Die Benzoylierung des Phenyl-äthanol-amins nach der Methode von Schotten-Baumann erfolgt ohne Schwierigkeit durch allmählichen Zusatz von Natronlauge und Benzoylchlorid zur wässrigen Lösung des salzsauren Salzes. Die Benzoylverbindung schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 146° [Kolshorn[1]) 144—145°, Rosenmund[2]) 147°]. Die Ausbeute wird ziemlich quantitativ.

Analysen:

0,1636 g Substanz gaben 0,4460 g CO_2 und 0,0930 g H_2O.
0,1588 g Substanz gaben 8,1 ccm N (21°; 764 mm).

Berechnet für $C_{15}H_{15}O_2N$:	Gefunden:
C = 74,7 %	74,4 %
H = 6,3 %	6,4 %
N = 5,8 %	6,0 %

Acetyl-N-benzoyl-phenyl-äthanol-amin.

Es wurden 0,65 g N-Benzoyl-phenyl-äthanol-amin mit 2,5 g Essigsäureanhydrid und 0,65 g Natriumacetat 20 Minuten am Rückflußkühler gekocht. Das beim Schütteln mit Wasser in festem Zustand sich ausscheidende Reaktionsprodukt wurde bei 30—40° in 8 ccm Alkohol gelöst und bis zur beginnenden Trübung mit Wasser versetzt. Aus der

1) Ber. 46, 1046 (1913). 2) Ber. 37, 2483 (1904).

erkaltenden Lösung schieden sich glänzende Kristallnadeln ab. F. P. 112—113°. Ausbeute nahezu quantitativ.

Analysen:

0,1302 g Substanz gaben 0,3430 g CO_2 und 0,0734 g H_2O.
0,1265 g Substanz gaben 5,6 ccm N (19°; 756 mm).

Berechnet für $C_{17}H_{17}O_3N$:	Gefunden:
C = 72,0 %	71,8 %
H = 6,0 %	6,3 %
N = 4,9 %	5,1 %

N-Carbäthoxy-phenyl-äthanol-amin.

0,87 g salzsaures Phenyläthanolamin, 0,84 g Natriumbicarbonat und 0,54 g Chlorkohlensäureester in 20 ccm Wasser wurden 1½ Stunden mit der Turbine gerührt. Dabei schied sich das Reaktionsprodukt in einer Ausbeute von 0,85 g als feste Masse ab, die nach dem Umkristallisieren aus 4 ccm Essigester 0,55 g weiße Schüppchen lieferten vom Schmelzpunkt 87—88°. Die Verbindung ist bereits von Mannich und Hahn[1]) auf anderem Wege dargestellt und mit dem Schmelzpunkt 86° beschrieben worden.

Analysen:

0,1553 g Substanz gaben 0,3592 g CO_2 und 0,0956 g H_2O.
0,1572 g Substanz gaben 9,2 ccm N (15°; 753 mm).

Berechnet für $C_{11}H_{15}O_3N$:	Gefunden:
C = 63,1 %	63,1 %
H = 7,2 %	6,9 %
N = 7,0 %	6,9 %

1) Ber. 44, 1546 (1911).

Phenyl-äthanol-harnstoff.

Konzentrierte wässrige Lösungen von je 1 Mol. Kaliumcyanat und salzsaurem Phenyl-äthanol-amin wurden zusammengegeben und kurze Zeit erwärmt. Beim längeren Reiben der Gefäßwände mit dem Glasstab bildeten sich Kristalle. Nach halbtägigem Stehen wurde der Kristallbrei abgesaugt und aus wenig Wasser umkristallisiert. F. P. 95°. Der Harnstoff ist leicht löslich in Alkohol und Essigäther, nicht in Äther und Toluol.

Analysen:

0,1280 g Substanz gaben 0,2821 g CO_2 und 0,0745 g H_2O.
0,1536 g Substanz gaben 21 ccm N (17°; 748 mm).

Berechnet für $C_9H_{12}O_2N_2$	Gefunden
C = 60,0 %	60,1 %
H = 6,7 %	6,5 %
N = 15,6 %	15,8 %

Dichloracet-phenyläthanol-amid.

Eine Lösung von 1,7 g salzsaurem Phenyläthanolamin (1 Mol.) in 10 ccm absolutem Alkohol wurde mit einer Auflösung von 0,23 g Natrium (1 Mol.) in 5 ccm absolutem Alkohol umgesetzt. Die vom Natriumchlorid abfiltrierte Flüssigkeit blieb mit 1,6 g Dichloressigester (1 Mol.) 2 Tage gut verkorkt stehen. Der beim Abdunsten des Alkohols hinter-

bleibende feste Rückstand ließ sich leicht aus 45 ccm 33%igen Alkohols kristallisieren. Ausbeute 2,1 g, Theorie 2,5 g. Die Substanz bildet glänzende Kristallblättchen vom Schmelzpunkt 91°. Sie ist in Wasser und verdünnten Säuren und Alkalien unlöslich, löst sich aber gut in organischen Solventien.

Analysen:

0,1447 g Substanz gaben 7,4 ccm N (20°; 753 mm).
0,1634 g Substanz gaben 0,1876 g AgCl.

Berechnet für $C_{10}H_{11}O_2NCl_2$	Gefunden
N = 5,7 %	5,9 %
Cl = 28,6 %	28,4 %

Cyanacetyl-phenyläthanol-amid.

$CH(OH) . CH_2 . NH . CO . CH_2 . CN$

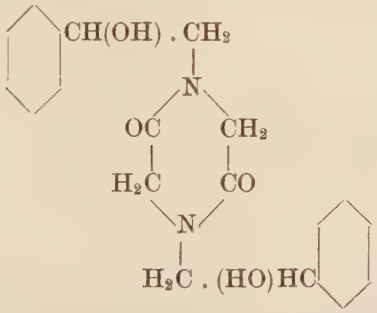
Die aus 3,47 g (2 Mol.) salzsaurem Phenyläthanolamin durch Umsetzung mit der äquivalenten Menge Natriumalkoholat bereitete alkoholische Lösung der freien Base wurde mit 2,26 g (2 Mol.) Cyanessigester 2 Stunden am mit Natronkalkrohr verschlossenen Rückflußkühler gekocht. Das nach dem Abdestillieren des Alkohols hinterbleibende gelbe schnell kristallisierende Öl wurde in 25 ccm Wasser gelöst, und die Flüssigkeit mit Tierkohle entfärbt. Beim Erkalten des Filtrats schied sich das Reaktionsprodukt in glänzend weißen Kristallnädelchen aus. F. P. 111°. Der Körper ist leicht löslich in Essigester, Aceton, schwerer in Toluol, unlöslich in Äther.

Analysen:

0,1188 g Substanz gaben 0,2814 g CO_2 und 0,0620 g H_2O.
0,1548 g Substanz gaben 18,6 ccm N (22°; 749 mm).

Berechnet für $C_{11}H_{12}O_2N_2$	Gefunden
C = 64,7 %	64,6 %
H = 5,9 %	5,8 %
N = 13,7 %	13,7 %

N-N'-Bis-phenyläthanol-diketopiperazin.



Aus 3,5 g (2 Mol.) salzsaurem Phenyläthanolamin, die in 15 ccm Alkohol gelöst waren, wurde durch Umsetzung mit der äquivalenten Menge Natriumalkoholat die Base in Freiheit gesetzt, das Kochsalz abfiltriert, und die Lösung mit 1,6 g Chloressigester (1 Mol.) am mit Natronkalkrohr verschlossenen Rückflußkühler $2^1/_2$ Stunden gekocht. Beim Eindampfen hinterblieb ein zähes Öl, das dreimal mit Äther extrahiert wurde. Die ätherischen Auszüge hinterließen beim Verdampfen einen nur geringen Rückstand.

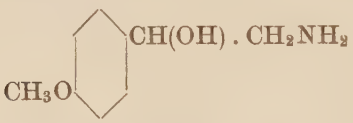
Das Reaktionsprodukt wurde daher mit einer konzentrierten Lösung von 4 g Kaliumkarbonat versetzt und auf dem Wasserbade erwärmt, wobei sich ein Öl ausschied, das beim Erkalten allmählich zu einer etwas schmierigen Masse erhärtete. Letztere wurde mit Wasser verrührt und abgesaugt. Die Substanz (1,1 g) hinterließ beim Anreiben mit Aceton 0,6 g eines weißen Körpers, der aus 9 ccm 30%igem Alkohol umkristallisiert wurde. Nach nochmaligem Umkristallisieren aus Essigester schmolz die Substanz bei 121°.

Analysen:

0,1567 g Substanz gaben 0,3898 g CO_2 und 0,0923 g H_2O.
0,1301 g Substanz gaben 9,2 ccm N (18°; 753 mm).

Berechnet für $C_{20}H_{22}O_4N_2$	Gefunden
C = 67,8 %	67,8 %
H = 6,3 %	6,6 %
N = 7,9 %	8,2 %

p-Methoxy-phenyläthanolamin.



Eine konzentrierte wässrige Lösung von 5 g salzsaurem p-Methoxy-ω-aminoacetophenon [1]) wurde mit 0,5 g $2^1/_2$%iger Palladium-Tierkohle und Wasserstoff geschüttelt. Dabei wurden 650 ccm Wasserstoff aufgenommen, was ungefähr einer Anlagerung von 2 Atomen Wasserstoff im Molekül entspricht. Die Kohle wurde abgesaugt, das Filtrat bis zur beginnenden Kristallisation auf dem Wasserbade eingedampft und im Exsikkator getrocknet. Nach dem Umkristallisieren aus 8 ccm Alkohol zeigte das Salz ähnliche Schmelzpunktsunregelmäßigkeiten wie das salzsaure Phenyläthanolamin. Bei 168° trat deutliches Sintern ein, bei 202° erfolgte Zersetzung unter Aufschäumen. Es ist sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Methylalkohol, unlöslich in Essigester, Chloroform und Aceton. Mit Pikrinsäure und Platinchlorid entstehen gelbe Salze.

Eine Substanz der gleichen Konstitution ist bereits durch Reduktion des p-Methoxy-phenyl-nitroäthanols von Rosen-

1) Die Substanz wurde nach Mannich und Hahn dargestellt: Ber. 44, 1547 (1911).

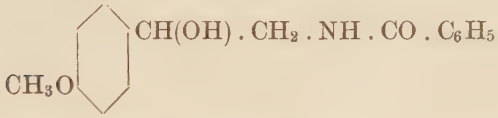
mund dargestellt worden. Den von ihm angegebenen Schmelzpunkt 171—172° können wir nicht bestätigen.

Analysen:

0,1397 g Substanz gaben 0,2724 g CO_2 und 0,0868 g H_2O.
0,1620 g Substanz gaben 10 ccm N (22°; 753 mm).
0,2036 g Substanz gaben 0,1442 g AgCl.

Berechnet für $C_9H_{14}O_2NCl$	Gefunden
C = 53,1 %	53,2 %
H = 6,9 %	6,9 %
N = 6,9 %	7,1 %
Cl = 17,4 %	17,5 %

N-Benzoyl-p-methoxy-phenyläthanolamin.



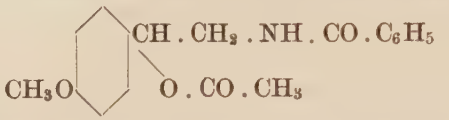
2 g p-Methoxy-phenyläthanol-aminchlorhydrat wurden mit 20 g Natronlauge von 10 % und 2,8 g Benzoylchlorid benzoyliert. Die flockig abgeschiedene Benzoylverbindung kristallisierte aus alkoholischer Lösung in verfilzten Nadeln. F.P. 151—152°.

Analysen:

0,1318 g Substanz gaben 0,3415 g CO_2 und 0,0740 g H_2O.
0,1245 g Substanz gaben 6,0 ccm N (23°; 751 mm).

Berechnet für $C_{16}H_{17}O_3N$	Gefunden
C = 70,8 %	70,7 %
H = 6,3 %	6,3 %
N = 5,2 %	5,5 %

Acetyl-N-benzoyl-p-methoxy-phenyläthanolamin.



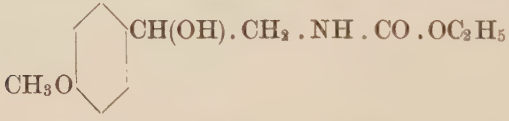
0,68 g des vorstehend beschriebenen Benzoats wurden durch 20 Minuten langes Kochen am Rückflußkühler mit 2,5 g Essigsäureanhydrid und 0,65 g Natriumacetat acetyliert, das Reaktionsprodukt mit Wasser ausgefällt und aus Alkohol in Form feiner Nadeln kristallisiert. F. P. 139°.

Analysen:

0,1170 g Substanz gaben 0,2964 g CO_2 und 0,0636 g H_2O.
0,1084 g Substanz gaben 4,2 ccm N (20°; 755 mm).

Berechnet für $C_{18}H_{19}O_4N$	Gefunden
C = 69,0 %	69,1 %
H = 6,1 %	6,1 %
N = 4,5 %	4,5 %

N-Carbäthoxy-p-methoxy-phenyläthanolamin.



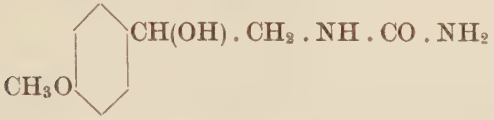
1 g salzsaures p-Methoxy-phenyläthanolamin wurde in wässriger Lösung mit 0,8 g Natriumbikarbonat und der äquivalenten Menge Chlorkohlensäureester zwei Stunden mit der Turbine gerührt. Das ausgeschiedene Reaktionsprodukt wurde in Alkohol gelöst und Wasser bis zur Trübung zugegeben. Es kristallisierten 1 g glänzende Blättchen aus, die bei 95° schmolzen.

Analysen:

0,1386 g Substanz gaben 0,3066 g CO_2 und 0,0880 g H_2O.
0,1279 g Substanz gaben 6,8 ccm N (21°; 752 mm).

Berechnet für $C_{12}H_{17}O_4N$	Gefunden
C = 60,2 %	60,3 %
H = 7,2 %	7,1 %
N = 5,9 %	6,1 %

p-Methoxy-phenyläthanol-harnstoff.



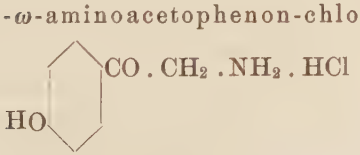
Eine Lösung von 1 g salzsaurem p-Methoxy-phenyläthanolamin und der äquivalenten Menge Kaliumcyanat in möglichst wenig Wasser schied nach kurzem Erwärmen und darauf folgendem Reiben der Gefäßwände mit dem Glasstab reichlich Kristalle der neuen Verbindung ab. Der entstandene Harnstoff schmolz, erst aus Wasser, dann aus wenig Alkohol umkristallisiert, bei 122—123°.

Analysen:

0,1244 g Substanz gaben 0,2600 g CO_2 und 0,0760 g H_2O.
0,1203 g Substanz gaben 14,2 ccm N (21°; 754 mm).

Berechnet für $C_{10}H_{14}O_3N$	Gefunden
C = 57,1 %	57,0 %
H = 6,7 %	6,8 %
N = 13,3 %	13,6 %

p-Oxy-ω-aminoacetophenon-chlorhydrat.



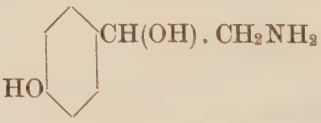
Nach Mannich und Hahn[1]) gelangt man zu diesem Aminoketon durch Aufspaltung der entsprechenden p-Methoxy-

1) Ber. 44, 1542 (1911).

verbindung durch Erhitzen mit 38 %iger Salzsäure im Einschlußrohr auf 160—170°. Dabei tritt teilweise Zersetzung der Substanz ein.

Zweckmäßiger erwies sich die Abspaltung der Methylgruppe mit Jodwasserstoff: 20 ccm Jodwasserstoffsäure vom spezifischen Gewicht 1,70 wurden durch kurzes Kochen mit rotem Phosphor im Kohlensäurestrom entfärbt, sodann 7 g p-Methoxy-aminoacetophenon hinzugefügt, und die Mischung 20 Minuten am Rückflußkühler gekocht. Darauf wurde die Flüssigkeit am absteigenden Kühler zur Hälfte abdestilliert, wobei das entstandene Jodmethyl mit überging. Die im Kolben verbleibende Flüssigkeit schied beim Abkühlen eine reichliche Kristallisation ab, bestehend aus dem jodwasserstoffsauren Salz des p-Oxy-ω-aminoacetophenons. Das Salz löste sich leicht in Wasser auf. Beim vorsichtigen Versetzen der wässrigen Lösung mit Ammoniak fiel die freie Phenolbase in feinen Blättchen aus. Sie wurde in das salzsaure Salz verwandelt, dessen Schmelzpunkt in Übereinstimmung mit Mannich und Hahn bei 242° lag.

p-Oxy-phenyläthanolamin.



Eine konzentrierte wässrige Lösung von 1,9 g p-Oxy-ω-aminoacetophenonchlorhydrat wurde in der Paalschen Ente mit 0,5 g 4 %iger Palladium-Tierkohle hydriert. Die Wasserstoffaufnahme betrug 160 ccm, was einer Anlagerung von 2 Atomen Wasserstoff im Molekül entspricht. Das wässrige Filtrat wurde vorsichtig auf ein kleines Volumen eingedampft und im Exsikkator zur Trockne gebracht. Zur Reinigung wurde das völlig trockne Salz in der zehnfachen Menge abso-

lutem Alkohol gelöst und durch Zusatz von trocknem Äther als weißes kristallinisches Pulver wieder ausgefällt. Weit schlechter ließ sich das Salz aus verdünntem Alkohol kristallisieren.

Es schmilzt bei 172° unter Zersetzung und Gelbfärbung. Es ist spielend löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aceton und Essigester. Die wässrige Lösung gibt mit Eisenchlorid Violettfärbung (Phenolreaktion). Ein schwer lösliches Piktat, Gold- oder Platindoppelsalz konnte nicht erhalten werden, auch trat mit Kaliumwismutjodid keine Alkaloidreaktion ein.

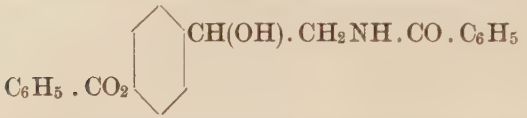
Analysen:

0,1044 g Substanz gaben 0,1938 g CO_2 und 0,0574 g H_2O.
0,1404 g Substanz gaben 9,1 ccm N (21°; 740 mm).
0,1452 g Substanz gaben 0,1103 g AgCl.

Berechnet für $C_8H_{12}O_2NCl$	Gefunden
C = 50,6 %	50,6 %
H = 6,4 %	6,2 %
N = 7,4 %	7,3 %
Cl = 18,7 %	18,8 %

Die wässrige Lösung des Salzes wird durch Ammoniak oder Sodalösung nicht gefällt. Nur aus konzentrierter Lösung scheidet Natriumkarbonat allmählich die freie Base in drusenförmig vereinigten Kristallnadeln von schwach rosa Farbe ab, die sich leicht beim Zusatz von wenig Wasser wieder lösen. Besser gelingt die Darstellung der freien Base, wenn man die alkoholische Lösung des salzsauren Salzes mit der äquivalenten Menge Natriumalkoholat umsetzt, das ausfallende Chlornatrium abfiltriert und das Filtrat eindunstet. Der Rückstand kann aus Alkohol umkristallisiert werden, wobei man Nadeln erhält, die bei 157—158° unter Gelbfärbung schmelzen. Beim Kochen mit Natronlauge entwickelt die Base kein Ammoniak.

Dibenzoyl-p-oxyphenyläthanolamin.



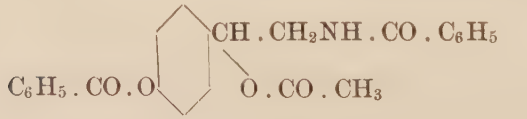
0,5 g salzsaures p-Oxy-phenyläthanolamin wurden in wässriger Lösung mit 0,6 g Natriumhydroxyd und 1,05 g Benzoylchlorid nach Schotten-Baumann zur Reaktion gebracht. Das in einer Ausbeute von 0,8 g erhaltene Dibenzoat bildete farblose Kristallblättchen und schmolz nach dem Umkristallisieren aus 40 ccm Alkohol bei 215 °. Da jedoch der größte Teil dieser Substanz in den Mutterlaugen gelöst bleibt, wählt man besser wenig Eisessig als Kristallisationsmittel.

Analysen:

0,1450 g Substanz gaben 5,2 ccm N (18°; 741 mm).

Berechnet für $C_{22}H_{19}O_4N$	Gefunden
N = 3,9 %	3,9 %

Acetyl-dibenzoyl-p-oxyphenyläthanolamin.



Die Acetylierung des Dibenzoats erfolgte durch 20 Minuten langes Kochen von 0,5 g Substanz mit 2 g Essigsäureanhydrid und 0,4 g Natriumacetat am Rückflußkühler. Beim Schütteln mit Wasser schied sich das Reaktionsprodukt fast quantitativ aus. Es ließ sich sehr gut aus Alkohol kristallisieren, woraus es in Form harter Kristallkörper erhalten wurde. Diese zeigten auch nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol ein Sintern bei etwa 155°, während vollständiges Schmelzen erst bei 170° eintrat.

Analysen:

0,1233 g Substanz gaben 0,3232 g CO_2 und 0,0614 g H_2O.

Berechnet für $C_{24}H_{21}O_5N$	Gefunden
C = 71,4 %	71,5 %
H = 5,3 %	5,6 %

Dimethyl-phenyläthanol-amin.

$$CH(OH) \cdot CH_2N{<}^{CH_3}_{CH_3}$$

Eine Lösung von 5 g halogenwasserstoffsaurem Aminoacetophenon wurde mit 2,35 ccm einer 38%igen Lösung von Formaldehyd unter Verwendung von 1 g einer 2%igen Palladium-Tierkohle der Hydrierung unterworfen. Im Laufe mehrerer Stunden wurden 1200 ccm Wasserstoff aufgenommen. Die vom Katalysator abfiltrierte Lösung schied nach dem Einengen auf dem Wasserbade auf Zusatz einer konzentrierten Lösung von 3 g Kaliumcarbonat ein Öl ab, das mit Äther ausgeschüttelt wurde. Die Ätherauszüge hinterließen beim Verdunsten einen farblosen Sirup von basischen Eigenschaften, der im Vakuum unzersetzt destillierte. Kristallisation erfolgte auch nach längerem Stehen nicht. Deshalb wurde die freie Base in das salzsaure Salz verwandelt, das aber erst nach wochenlangem Stehen zu kristallisieren begann. Durch Anreiben mit ganz trocknem Aceton konnten die Kristalle isoliert werden. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol schmolz der Körper bei 147°. Er gab schwer lösliche Salze mit Pikrinsäure, Gold- und Platinchloridlösung. Die wässrige Lösung blieb auf Zusatz von Natriumnitrit und salpetriger Säure unverändert.

Dasselbe salzsaure Salz konnte auch in der Weise gewonnen werden, daß 10 g halogenwasserstoffsaures Amino-

acetophenon zunächst der Hydrierung unterworfen und erst darauf durch Zusatz von Formaldehyd und nachfolgende Reduktion methyliert wurden. Die Ausbeute betrug etwa die Hälfte vom angewandten Aminoacetophenon.

Analysen:

0,1418 g Substanz gaben 0,3084 g CO_2 und 0,0994 g H_2O.
0,1934 g Substanz gaben 12,2 ccm N (21°; 752 mm).
0,2002 g Substanz gaben 0,1436 g AgCl.

Berechnet für $C_{10}H_{16}ONCl$	Gefunden
C = 59,5 %	59,3 %
H = 8,0 %	7,8 %
N = 7,0 %	7,3 %
Cl = 17,6 %	17,7 %

Lebenslauf.

Ich, Ernst Thiele, ev. Konfession, wurde am 22. Dezember 1888 als Sohn des Pastor Thiele in Magdeburg gegeboren. Ich besuchte dort das König Wilhelms-Gymnasium, das ich im September 1909 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Darauf studierte ich Chemie zunächst in Marburg bis März 1910, dann in München bis März 1911 und schließlich, in Göttingen, wo ich bis zu meiner Promotion blieb.

Ich habe die Vorlesungen und Praktika folgender Herren besucht:

In Marburg: Zinke, Bauer, Kayser, Richarz Mannkopff;

in München: Th. Paul, Hofmann, Prandtl, Grätz v. Göbel;

in Göttingen: Wallach, Polstorff, Mannich, Zsigmondy, Rieke, Berthold, Peter, Koch, Fleischmann.

Allen meinen verehrten Lehrern spreche ich meinen besten Dank aus.